

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/10, 18/48 C09J 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/09158 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Mai 1993 (13.05.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02438	(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).		
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1992 (23.10.92)	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).		
(30) Prioritätsdaten: P 41 36 490.2 6. November 1991 (06.11.91) DE	(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : MECKEL, Walter [DE/DE]; Zonser Strasse 9, D-4040 Neuss (DE). HÄNSEL, Eduard [DE/DE]; Florastrasse 18, D-4018 Langenfeld (DE). GANSTER, Otto [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Strasse 5, D-5068 Odenthal (DE). BÜCHNER, Jörg [DE/DE]; Seelsheide 17, D-5060 Bergisch Gladbach (DE).			

(54) Title: SOLVENTLESS COATING SYSTEMS

(54) Bezeichnung: LÖSUNGSMITTELFREIE BESCHICHTUNGSSYSTEME

(57) Abstract

The present invention relates to solventless coating and adhesive systems providing low migration values shortly after manufacture of prepolymers containing polyoles and isocyanate groups in an isocyanate to hydroxyl group ratio of 1.05:1 to 2.0:1 in which the prepolymers containing isocyanate groups consist of polyole mixtures with an average functionality of 2.05 to 2.5 with at least 90 mol % secondary hydroxyl groups and di-isocyanates with variously reactive isocyanate groups in an isocyanate to hydroxyl group ratio of 1.6:1 to 1.8:1.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft lösungsmittelfreie, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernde Beschichtungssysteme und Klebstoffsyste aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, wobei die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Bahamas	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	CN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolien	VN	Vietnam
FI	Finnland				

-1-

5

10

Lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme

15 Sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen geht der Trend immer mehr zu lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen. Um das gesetzte hohe Niveau der derzeitigen lösungsmittelhaltigen Produkte auch nur annähernd zu erreichen, sind in den letzten Jahren viele
20 Versuche unternommen worden, die Schwachstellen der lösungsmittelfrei anzuwendenden Beschichtungssysteme zu minimieren. Schwachstellen sind naturgemäß in der nicht zur Deckung zu bringenden Forderung nach niedrigem Molekulargewicht, oder anders ausgedrückt niedrigen Viskosität, um den Verzicht auf Lösungsmittel überhaupt erst zu ermöglichen, und dem Wunsch nach der sofortigen
25 Weiterverarbeitung der hergestellten Artikel, um auf eine aufwendige Lagerung und Kontrolle der Artikel zu verzichten. Leicht meßbare Größen in diesem Rahmen sind
30 insbesondere die anfängliche Belastbarkeit durch Stress, die sich als Anfangsfestigkeit beschrieben läßt, die direkte Weiterverarbeitungsprozesse erst nach Erreichen einer gewissen Größe erlaubt.

35

Schwieriger zu beurteilende Kriterien sind die bei Verwendung von niedermolekularen Verbindungen auftretenden Probleme, die sich unter dem Sammelbegriff der Migration zusammenfassen lassen. Hierbei handelt es sich um die Wanderung von niedermolekularen Verbindungen aus der Beschichtung heraus in die Umgebung. Als Hauptverursacher für die Migration werden die monomeren Diisocyanate oder eventuelle niedere Oligomere angesehen.

Diese Migration kann zu Beeinträchtigungen, ja in Extremfällen zur vollständigen Verhinderung der Weiterverarbeitung führen. Insbesondere bei Produkten, die dem Kontakt mit Lebensmitteln ausgesetzt sind, werden vom Gesetzgeber strengste Auflagen vorgegeben, denen die hergestellten Artikel genügen müssen, da von diesen migrationsfähigen Verbindungen oder deren Abbauprodukten unter Umständen gesundheitliche Gefährdungen ausgehen können. Außerdem kann sich aus den durch die Folien migrierten Monomeren durch Umsetzung mit umgebender Luftfeuchte eine Polyharnstoffschicht bilden, welche die Siegelfähigkeit der Polyethylenlaminate erheblich beeinträchtigt und dadurch eine kraftschlüssige Verpackung unmöglich macht.

Ein wichtiges Teilgebiet in diesem Rahmen nehmen die Polyurethansysteme ein, die als Beschichtungs-, Dicht- und/oder Klebstoffe eine große Bedeutung erlangt haben. Hierunter stellt die Verwendung der Polyurethane als Klebstoffe für die Herstellung von Verbundfolien einen bedeutenden Anteil dar.

5 Die Herstellung von Verbundfolien für die Verpackungsindustrie nimmt einen immer stärkeren Umfang an, da durch die Kombination von verschiedenen Folien eine Verbundfolie mit Eigenschaften nach Maß aufgebaut werden kann.

10 Polyurethane sind die Klebstoffe der Wahl, da sie eine gute Verbundhaftung der Folien untereinander gewährleisten, geruchsfrei sind und wegen ihrer Transparenz keine optische Beeinträchtigung der zu verpackenden Güter bewirken und hohe thermische Verbundstabilitäten gewährleisten können.

15 Es besteht also in der Industrie der Wunsch nach Systemen, die die oben gestellten Bedingungen, nämlich bei möglichst niedrigen Viskositäten weitgehend migrationsfreie Beschichtungssysteme mit hoher Anfangsfestigkeit zu geben, erfüllen, beziehungsweise nahe kommen. Der Weg 20 der Wahl sind Zweikomponentensysteme, die von niedermolekularen Polyolen und Polyisocyanaten ausgehend auf dem Substrat das polymere Polyurethan erzeugen. Zum raschen Erreichen der Endeigenschaften werden Systeme mit einer über zwei liegenden Gesamtfunktionalität angestrebt, um 25 durch Verzweigung schnell ein hochmolekulares System zu erreichen.

30 Auf der Polyolseite lassen sich geeignete Produkte relativ leicht bereitstellen, während die Herstellung geeigneter Polyisocyanate noch große Schwierigkeiten bereitet. Da bei den Zweikomponentensystemen immer mit einem Isocyanatüberschuß gearbeitet wird, und somit Isocyanatgruppen enthaltende Komponenten am Ende der Reaktion

im Überschuß vorliegen und anschließend nur durch Reaktionen mit der immer vorhandenen Luft- und/oder Substratfeuchtigkeit abreagieren, können diese bis zur endgültigen Isocyanatfreiheit zu Migrationen Anlaß geben.

10 In der Patentliteratur finden sich viele Beispiele, die sich mit dieser Problematik auseinandersetzen. Die besten Ansatzpunkte zur Lösung sind der Einsatz von Polyisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen, die eine weitgehende Minimierung der niedermolekularen Spezies gewährleisten, aber noch Wünsche offen lassen. So stellt das Abdestillieren, beziehungsweise Extrahieren von Monomeren einen gangbaren, aber technisch aufwendigen Schritt dar, der zudem im Falle der Destillation nur bei leicht flüchtigen Substanzen 20 zum Erfolg führt, und auch hier noch ein, wenn auch geringer Restmonomergehalt im Produkt verbleibt.

Es wurde auch die spezifische Reaktion der Monomeren mit monofunktionellen Alkoholen vorgeschlagen (DE-OS 2 414 391, DE-OS 2 414 413), die jedoch noch Wünsche offen lässt, da diese Reaktion nicht für alle Anwendungsbereiche erfolgreich ist, da sie zu einem Verlust an Funktionalität führt und durch Reaktion der Monomeren mit dem niedermolekularen Monoalkohol ein niedermolekulares, eventuell migrationsfähiges Produkt gebildet wird. In der EP-Patentschrift 150444 wird die Verwendung von Polyisocyanatgemischen vorgeschlagen, die zwar die Minimierung von leichtflüchtigem Toluylendiisocyanat bewirkt, aber auf der anderen Seite monomeres 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat einführt, was keine vollständig

5 befriedigende Lösung darstellt, auch verursacht die Her-
stellung solcher Produkte einen bedeutenden analyti-
schen Aufwand, da der Erfolg des Verfahrens nur bei
Einhaltung bestimmter Randbedingungen in Bezug auf den
Isocyanatgehalt vor Zugabe des zweiten Diisocyanates
gegeben ist.

10 Es besteht demnach nach wie vor der Wunsch nach Systemen
mit niedriger Viskosität, die gute Anfangsfestigkeiten
aufweisen und nach Herstellung in kurzer Zeit migra-
tionsfreie Produkte ergeben.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lö-
sungsmittelfreie, kurz nach der Herstellung niedrige
Migrationswerte liefernde Beschichtungssysteme und Kleb-
stoffsysteme aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthal-
20 tenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanat-
gruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatgruppen enthal-
tenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren
Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol.-%
25 sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unter-
schiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhäl-
tnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu
1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind.

30 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der
genannten Systeme zur Herstellung von flexiblen Folien-
verbunden.

35 Es hat sich überraschend gezeigt, daß sich die Verzwei-
gung im Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren be-
sonders günstig auswirkt und daher solche Prepolymere

besonders für lösungsmittelfreie Systeme geeignet sind.

5 Solche Systeme geben bereits nach kurzer Zeit migra-
tionsfreie Beschichtungs-, Kleb- oder Dichtstoffe mit
hoher Anfangsfestigkeit.

10 Bausteine für die erfindungsgemäßen Isocyanatgruppen
enthaltenden Prepolymere sind unsymmetrisch substitu-
ierte Diisocyanate, wie beispielsweise Alkylbenzoldi-
isocyanate, bei denen eine Isocyanatgruppe orthoständig
zur Alkylgruppe ist, vorzugsweise 2,4-Toluylendiisocya-
nat, Diphenylmethandiisocyanate mit einem Gehalt von
15 mindestens 90 % des 2,4'-Isomeren, alkylsubstituierte
Diphenylmethandiisocyanate bei denen eine Isocyanat-
gruppe in Nachbarschaft zu der Alkylgruppe steht (DE-
OS 2 935 318) oder 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-
1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI). Ganz besonders bevor-
zugte Diisocyanate sind 2,4-Toluylendiisocyanat, Diphe-
nylmethandiisocyanate mit mindestens 90 Gew.-% des 2,4'-
Isomeren und IPDI.

25 Neben den Diisocyanaten werden vorzugsweise bi- und tri-
funktionelle Polyester, Polyether und/oder Polyether-
ester mit einem Molekulargewicht von 200 bis 6000, vor-
zugsweise 400 bis 3000 eingesetzt, die in bekannter
Weise aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbon-
säuren, wie beispielsweise Adipinsäure und/oder ortho-,
30 iso- und/oder Terephthalsäure und Glykolen wie Ethylen-,
1,2-Propylen-, 1,4-, 1,3-Butylen- und/oder 1,6-Hexylen-
glykol, oder auch Diethylenglykol, Neopentylglykol
und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol durch Schmelzkonden-
sation erhalten werden, wobei mindestens 80 Mol.-% der
35 Hydroxyfunktionen sekundärer Natur sein sollen.

5 Für das Erreichen der erfundungsgemäßen Verzweigung sind
geringe Mengen an beispielsweise Trimethylolpropan oder
Glyzerin mitzuverwenden.

10 Ebenfalls zu erwähnen sind hier Hydroxylpolyester der
Kohlensäure und mit geringen Anteilen auch die 5-Hy-
droxycapronsäure.

15 Die Hydroxylpolyetherpolyole werden in bekannter Weise
durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid an
vorwiegend bi- beziehungsweise trifunktionelle Starter
wie beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylengly-
kol, Bisphenol A beziehungsweise Trimethylolpropan oder
Glyzerin erhalten. Polytetramethylenetherglykole sind
ebenfalls einsetzbar. Auch bei den Polyetherpolyolen
sind die Molekulargewichte in weiten Grenzen varierbar,
20 bevorzugt wird ein Bereich von 200 bis 3000, besonders
bevorzugt 250 bis 2500.

25 Polyetherester wie sie durch Reaktion der oben genannten
Verbindungen aus der Klasse der Dicarbonsäuren, Glykole
und Polyetherglykole erhalten werden (vergleiche DE-
OS 3 437 915) sind ebenfalls einsetzbar.

30 Ganz besonders bevorzugt sind Polyetherpolyole mit vor-
wiegend sekundären Hydroxylgruppen, die durch Propoxy-
lierung der oben genannten Starter erhalten werden.

35 Die Funktionalität der gesamten Polyolmischung soll
zwischen 2,05 und 2,50, vorzugsweise zwischen 2,06 und
2,40 liegen und berechnet sich additiv aus der Summe

5 der Produkte aus den Molenbrüchen der Einzelkomponenten und ihrer Funktionalität. So ergibt sich beispielsweise eine Gesamtfunktionalität eines Polyolgemisches aus 1,5 Mol eines bifunktionellen und 0,5 Mol eines trifunktionellen Polyols zu:

10 $f = 1,5/(1,5+0,5)*2 + 0,5/(1,5+0,5)*3 = 2,25$

15 Die Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymers erfolgt in normalen Rührkesseln, indem bei Temperaturen von 40 bis 100, vorzugsweise 60 - 90°C die Polyole zu den Diisocyanaten zudosiert werden, und die Reaktion bis zur Erreichung eines konstanten Isocyanatgehalts von 0,8 bis 8,0, vorzugsweise 1,5 bis 7,5 Gew.-% geführt wird.

20 Es kann aber auch von Vorteil sein, daß die Reihenfolge der Polyole bei Verwendung von Polyolgemischen so erfolgt, daß die Polyole, die primäre Hydroxylgruppen und/oder eine über zwei liegende Funktionalität aufweisen zuerst mit den Diisocyanaten umgesetzt werden und 25 dieses Voraddukt anschließend mit den restlichen Diolen, die nun nur noch sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen sollen, umsetzt.

30 Die so hergestellten Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere stellen wertvolle Produkte dar, um in Kombination mit beliebigen Polyester- und/oder Polyether- und/oder Polyetheresterpolyolen, die beispielsweise noch Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthalten können mit gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen zu Produkten

5 mit hoher Anfangsfestigkeit und niedrigen Migrationswerten reagieren, die als Beschichtungs-, Dicht- oder Klebstoffe Einsatz finden.

10 Besonders bevorzugte Polyole sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1500, die einen Anteil von mindestens 30 Mol-% an aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure enthalten und durch Mitverwendung von Trimethylolpropan einen geringen Verzweigungsgrad aufweisen.

15 Hierbei wird das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanatreaktiven Gruppen zwischen 1,05 zu 1 und 2,0 zu 1, vorzugsweise 1,1 zu 1 und 1,6 zu 1 gehalten.

20 Besonders sind diese Systeme zur Herstellung von Verbundfolien geeignet, die einen breiten Einsatz für die Verpackung von beispielsweise Lebensmitteln aller Art gefunden haben.

25 Die Mischung der Polyol- und Polyisocyanatkomponente ist naturgemäß nicht lagerfähig. Eine durch inniges Vermischen der Reaktionspartner hergestellte Mischung ist in der Regel bei 20°C und 50 % Luftfeuchtigkeit 0,25 bis 12 Stunden verarbeitungsfähig, je nach Auswahl der Reaktionspartner und der stöchiometrischen Mischungsverhältnisse. Bevorzugt ist kontinuierliches, maschinell geregeltes Mischen der beiden Reaktionspartner kurz vor dem Zeitpunkt der Applikation auf die Folie. Je nach Viskosität der Reaktionspartner erfolgt das Mischen bei erhöhter Temperatur, um gut zu verarbeitende Viskosi-

5 tten zu erhalten. Möglich sind Verarbeitungstemperatu-
ren bis 100°C, bevorzugt bis 80°C, besonders bevorzugt
von 20 bis 50°C.

10 Die lösungsmittelfreie Applikation der Klebstoffmischung
erfolgt durch eine Kombination von Auftrags-, Kaschier-
und Wickelsystemen, wie zum Beispiel eine "VARICOATER
LF"-Anlage der Fa. Windmller und Hölscher, Lengerich
oder eine "POLYTEST 440" LF-Kaschieranlage der Fa. Poly-
type in Freiburg, Schweiz.

15 Zu weiteren Einzelheiten der Herstellung von Verbundfo-
lien vergleiche auch DE-OS 2 549 227 oder H. Hinsken in
Kunststoffe 77, 461 (1987). Als Auftragsmenge werden,
abhängig vom Auftragsverfahren, Folientyp und Bedingun-
gen, wie z.B. Druckfarben, ca. 0,8 bis 8,0, bevorzugt
20 1,0 bis 4,0 g/m² Klebstoff aufgetragen.

25 Als klebtechnische Hilfs- und/oder Zusatzstoffe kann die
Mischung z.B. Reaktionsbeschleuniger, wie beispielsweise
Zinn-IV-Verbindungen oder tertiäre Amine, Füllstoffe,
Weichmacher oder Gleitmittel und Pigmente enthalten.

30 Möglich ist auch der Zusatz von dem Fachmann bekannten
Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln und Feuchtigkeitsad-
sorbentien. Zur Verbesserung bestimmter Klebeigenschaf-
ten können dem Klebstoff auch Haftvermittler, wie z.B.
Silane zugesetzt werden.

Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden
Beispiele näher erlautert werden.

Beispiele

5

Polyole

P-1

Polypropylenetherglykol vom Molekulargewicht 1000

10 Hydroxylzahl 112 > 98 % sek. Hydroxylgruppen

P-2

Polypropylenetherglykol vom Molekulargewicht 215

Hydroxylzahl 522 > 98 % sek. Hydroxylgruppen

15

P-3

Polypropylenethertriol vom Molekulargewicht 450

Hydroxylzahl 375 > 98 % sek. Hydroxylgruppen

20

P-4

Hydroxylpolyester aus Adipinsäure und Isophthalsäure im molaren Verhältnis 1 zu 1 und Diethylen glykol vom Molekulargewicht 1000

Hydroxylzahl 112, Säurezahl 0,7

25

P-5

Hydroxylpolyester vom Molekulargewicht 400 aus o-Phthalsäure und Diethylen glykol

Hydroxylzahl 280, Säurezahl 0,6

30

P-6

Trimethylolpropan

Hydroxylzahl 1250 Funktionalität 3,0

35

P-7

5 Hydroxylpolyester vom Molekulargewicht 1000 aus Adipinsäure und Neopentylglykol
 Hydroxylzahl 112, Säurezahl 0,8

10 Polyisocyanate

I-1

2,4-Toluylendiisocyanat

15 I-2

Diphenylmethandiisocyanat mit mehr als 92 % des 2,4'-Isomeren

I-3

20 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI)

I-4

NCO-Prepolymer aus I-1 und P-2; NCO-Gehalt 20,5 %

25

Herstellung der Prepolymere

30 Die gesamte Polyolmischung wird zu der Diisocyanatmenge derart gegeben, daß die Temperatur zwischen 70 und 80°C liegt. Unter Rühren wird die Reaktion bis zum Erreichen eines konstanten NCO-Wertes zu Ende geführt.

35

- 13 -

	Polyol (g)	Funktio- nalität (g)	Iso (g)	NCO / OH	NCO (%)	Visko- sität (Pas / 50°C)	Mono- mer geh. (%)
5							
10	A 548 P-1 76 P-2 45 P-3	2,1	316 I-1	1,73	6,1	17	0,04
15	B 406 P-1 129 P-2 49 P-3	2,1	502 I-2	1,73	6,01	140	0,4
20	C 530 P-1 102 P-2	2,0	299 I-1	1,72	6,07	13,1	0,03
25	D 364 P-1 137 P-2	2,0	430 I-2	1,72	5,97	81,6	0,5

Herstellung der Klebstoffmischungen

25 Die Polyolkomponenten werden, wenn notwendig intensiv
gemischt und mit der Polyisocyanatkomponente bei 40°C
gemischt und sofort verarbeitet. Unter der Kennzahl (KZ)
ist das molare Verhältnis der Isocyanatgruppen zu
30 Hydroxylgruppen angegeben.

	Polyolkompo- nente (g)	OH- Zahl	Funktio- nalität	Polyisocyanat- komponente (g)	Funktionalität	KZ
M-1	90,2 P-4 9,8 P-5	128	2,0	220 A	2,1	1,40
M-1a	98,5 P-4 1,5 P-6	128	2,1	224 C	2,0	1,40
M-2	90,2 P-4 9,8 P-5	128	2,0	224 B	2,1	1,40
M-2a	98,5 P-4 1,5 P-6	128	2,1	225 D	2,0	1,40
M-2b	94,4 P-7 5,6 P-2	135	2,0	69 I-4	2,0	1,40

5 Auswahl der in den Beispielen genannten Folien und Folienverbunde, Erklärung der Abkürzungen:

ALU : Aluminiumfolie, 40 μ , glänzende Seite wird kaschiert

10 PA : Polyamidfolie, ungereckt, 50 μ

PE : Polyethylen, 50 μ , gleitmittelhaltig, corona-risiert

HD : sterilisationsfestes Polyethylen, 70 μ , corona-risiert

15 PETP : Polyesterfolie, 75 μ

PP : Polypropylen, 50 μ , gleitmittelhaltig, corona-risiert

PA/PE = Verbund 1

20 PP/PE = Verbund 2

PETP/PE = Verbund 3

PETP/ALU = Verbund 4

ALU/PE = Verbund 5

25 Auftragsmenge 2 - 3 g Klebstoff pro m^2 .

Die Auswahl der Prüfmuster erfolgt aus mindestens 20 m langen, um eine Hülse gewickelten Laminat von 30 - 100 cm Bahnbreite. Die Prüfmuster werden nach Abwickeln 30 von 5 Wickellagen aus der Mitte der Verbundfolienbahn ausgeschnitten.

Die Verbundfestigkeitsprüfungen erfolgen jeweils 24 Stunden, 72 Stunden und 1 Woche nach der Herstellung der 35 Folien. Vom Zeitpunkt der Herstellung werden die Folien in einem klimatisierten Raum bei 23°C und 50 % Luftfeuchte gelagert.

Prüfungs durchführung:

5 Je 15 mm breite Streifen der Laminate werden mit der Schlagschere auf ca. 30 cm Länge kantenparallel geschnitten. Die Verbundprüfung erfolgt als T-Schälung in Anlehnung an DIN 53289 mit einer VNGG-Prüfmaschine der Fa. Brugger, München, mit 100 mm/min Abzugsgeschwindigkeit auf mindestens 10 cm Prüflänge. Die Angaben erfolgen in Newton/15mm. Alle Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

10

	Verbund 1	Verbund 2	Verbund 3
15	24h/72h/7d	24h/72h/7d	24h/72h/7d

M-1	0,2/3,0/3,9	0,2/5,5/5,9	0,2/2,2/2,1	
M-1a	< 0,2/0,3/2,3	< 0,2/2,0/2,0	< 0,2/0,2/0,2	
M-2	0,6/4,0/4,0	1,5/5,1/6,0	2,5/4,1/4,3	
20	M-2a	0,2/3,4/3,7	0,3/4,4/4,5	1,1/3,4/3,8
	M-2b	3,0/3,6/3,5	-	-

	Verbund 4	Verbund 5
25	24h/72h/7d	24h/72h/7d

M-1	0,2/2,1/1,9	0,2/2,6/2,5	
M-1a	< 0,2/0,2/0,2	< 0,2/1,1/0,9	
M-2	3,1/6,3/6,2	0,6/6,7/7,1	
30	M-2a	1,0/3,8/4,5	0,2/3,8/5,8

Die Beispiele M-1a und M-2a und M-2b sind nicht erfundungsgemäß; wie man sieht, sind die Festigkeiten bei Einbau der höheren Funktionalität in das Prepolymer höher.

35

Migrationsuntersuchungen an Verbund 1

5

Die Bestimmung der Monomermigration von aromatischen Polyisocyanaten erfolgt in Anlehnung an die Methode nach Paragraph 35 LMBG (bestimmt werden primäre aromatische Amine). Der zu untersuchende Folienverbund wird als Rollenmuster im Klimaraum bei 23°C und 50 % rel. Feuchte gelagert. Nach 1, 2, 3, ...10 Tagen werden jeweils 10 Lagen Folienbahn abgewickelt und je zwei Prüflinge a 200 mm x 200 mm zur Herstellung der Prüfbeutel entnommen.

15

Die Prüfbeutel (145x145 mm) werden mit 100 ml destilliertem Wasser, beziehungsweise 100 ml 3 %iger Essigsäure gefüllt, verschweißt und bei 70°C für zwei Stunden gelagert. Unmittelbar nach der Lagerung werden die Beutel entleert und die Prüflebensmittel auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Nachweis der migrierten Polyisocyanate erfolgt durch Diazotierung der im Prüflebensmittel vorhandenen aromatischen Amine und anschließende Kupplung mit N-(1-Naphthyl)ethylendiamin. Zur quantitativen Bestimmung werden die Extinktionswerte der Kupplungskomponente gegen die jeweilige O-Probe vermessen, und die Werte anhand einer Eichkurve in µg Aniliniumhydrochlorid/50 ml Prüflebensmittel umgerechnet.

5	Tage	Prüflebensmittel: dest. Wasser			3%ige Essigsäure		
		M-1	M-2	M-2b	M-1	M-2	M-2b
	1	0,3	1,6	41	0,8	2,3	70
	2	0	0,9	23	0	0,9	32
	3	0	0	18	0	0	22
10	4	0	0	9,5	0	0	13
	7	0	0	3,5	0	0	3,5
	8	0	0	3,5	0	0	1,8
	9	0	0	1	0	0	0,6
	10	0	0	0	0	0	0

15

Wie man sieht, sind die erfundungsgemäßen Verbunde nach drei Tagen migrationsfrei.

20

25

30

35

Patentansprüche

5

1. Lösungsmittelfreie, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernde Beschichtungssysteme und Klebstoffsysteme aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind.

15

20

2. Systeme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Polyol eine Mischung eines di- und trifunktionellen Polyols ist.

25

3. Systeme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat 2,4-Toluylendiisocyanat ist.

30

4. Systeme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat ein Diphenylmethandiisocyanat mit mehr als 90 % des 2,4'-Isomeren ist.

35

- 20 -

5. Systeme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat IPDI ist.
10. Verwendung der Systeme nach Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von flexiblen Folienverbunden.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C08G18/10; C08G18/48; C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C08G; C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,1 350 214 (3M) 16 December 1963 see page 2, column 1, line 50 - column 2, line 45; claims 1,7-10; example 3 ---	1-3,6
X	DE,A,2 438 948 (PERITECH) 26 February 1976 see page 2, line 1 - page 3, line 33; claims 1-3; examples 1,4 ---	1,2
A	EP,A,0 270 959 (HENKEL) 15 June 1988 see page 2, line 10 - page 6, line 22; claims 1-3; example 1 ---	1-3
A	EP,A,0 005 473 (BAYER) 28 November 1979 see claims; examples ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 December 1992 (22.12.92)Date of mailing of the international search report
05 January 1993 (05.01.93)Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/02438

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 118 065 (HENKEL) 12 September 1984 see claims ----	1
A	WO,A,9 113 753 (CMS GILBRETH PACKAGING) 19 September 1991 see claims ----	1-6
A	EP,A,0 150 444 (BAYER) 7 August 1985 cited in the application -----	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202438
SA 65886

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 22/12/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-1350214		CH-A- 462772 DE-A, C 1546400 GB-A- 1028911		19-05-71
DE-A-2438948	26-02-76	None		
EP-A-0270959	15-06-88	DE-A- 3641776 JP-A- 63154717 US-A- 5004794 ZA-A- 8709140		16-06-88 28-06-88 02-04-91 06-06-88
EP-A-0005473	28-11-79	DE-A- 2821001 JP-A- 54149785		15-11-79 24-11-79
EP-A-0118065	12-09-84	DE-A- 3306559 JP-A- 59164319 US-A- 4487910		30-08-84 17-09-84 11-12-84
WO-A-9113753	19-09-91	US-A- 5091239 AU-A- 7454391		25-02-92 10-10-91
EP-A-0150444	07-08-85	DE-A- 3401129 CA-A- 1255035 JP-A- 60161416 US-A- 4623709		18-07-85 30-05-89 23-08-85 18-11-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02438

I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.K1. 5 C08G18/10; C08G18/48; C09J175/04

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierter Mindestpräfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.K1. 5	C08G ; C09J

Recherchierte nicht zum Mindestpräfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	FR,A,1 350 214 (3M) 16. Dezember 1963 siehe Seite 2, Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 45; Ansprüche 1,7-10; Beispiel 3 ---	1-3,6
X	DE,A,2 438 948 (PERITECH) 26. Februar 1976 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 33; Ansprüche 1-3; Beispiele 1,4 ---	1,2
A	EP,A,0 270 959 (HENKEL) 15. Juni 1988 siehe Seite 2, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 22; Ansprüche 1-3; Beispiel 1 ---	1-3
A	EP,A,0 005 473 (BAYER) 28. November 1979 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. DEZEMBER 1992	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts - 5. 01. 93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten BOURGONJE A.F.

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art ^a	Kenzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
A	EP,A,0 118 065 (HENKEL) 12. September 1984 siehe Ansprüche ----	1
A	WO,A,9 113 753 (CMS GILBRETH PACKAGING) 19. September 1991 siehe Ansprüche ----	1-6
A	EP,A,0 150 444 (BAYER) 7. August 1985 in der Anmeldung erwähnt -----	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202438
SA 65886

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22/12/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-1350214		CH-A-	462772	
		DE-A,C	1546400	19-05-71
		GB-A-	1028911	
DE-A-2438948	26-02-76	Keine		
EP-A-0270959	15-06-88	DE-A-	3641776	16-06-88
		JP-A-	63154717	28-06-88
		US-A-	5004794	02-04-91
		ZA-A-	8709140	06-06-88
EP-A-0005473	28-11-79	DE-A-	2821001	15-11-79
		JP-A-	54149785	24-11-79
EP-A-0118065	12-09-84	DE-A-	3306559	30-08-84
		JP-A-	59164319	17-09-84
		US-A-	4487910	11-12-84
WO-A-9113753	19-09-91	US-A-	5091239	25-02-92
		AU-A-	7454391	10-10-91
EP-A-0150444	07-08-85	DE-A-	3401129	18-07-85
		CA-A-	1255035	30-05-89
		JP-A-	60161416	23-08-85
		US-A-	4623709	18-11-86